

Synthese und Charakterisierung neuer Hemiporphyrizinato-Nickelkomplexe

Klaus Haberth, Michael Rack, Detlef Ruff und Michael Hanack*

Universität Tübingen, Institut für Organische Chemie,
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen, Germany

Eingegangen am 6. Oktober 1994

Key Words: Hemiporphyrazines / Heminaphthoporphyrazines / Nickel complexes

Synthesis and Characterization of New Hemiporphyrizinato Nickel Complexes

The new substituted (hemiporphyrizinato)nickel complexes [HpNi] **3–9** and **11–14**, the (heminaphthoporphyrizinato)-nickel complexes **15–19** [HnpNi], and the hemianthracenoporphyrizinato complex [HapNi] **20** are prepared from isoindolenines **1a–e** and **10a–d**, diaminopyridines **2a–e** and

nickel acetate. The compounds were characterized by ^1H - and ^{13}C -NMR spectroscopy. The ^1H -NMR spectrum of the mixture of the 3,18/3,19-substituted (C_{2v}/C_{2h}) complexes is discussed.

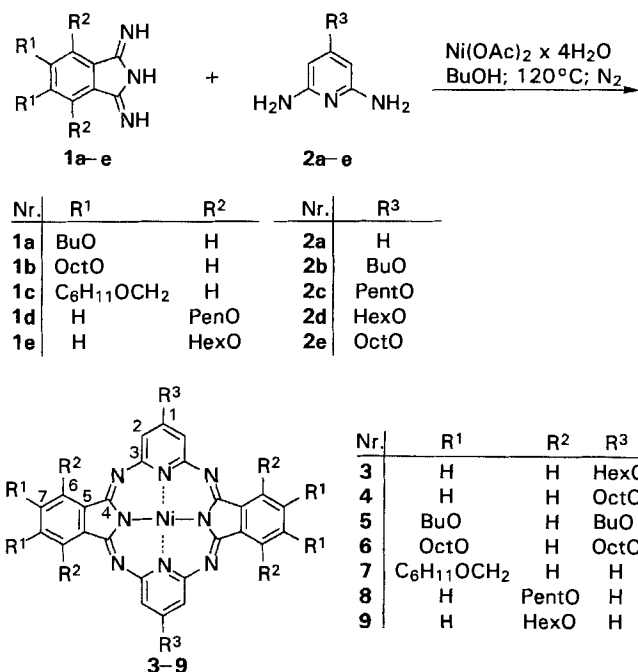
Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Synthese löslicher Bandpolymere auf der Basis von Phthalocyaninen oder Hemiporphyrinen^[1]. Für Hemiporphyrine [Hp] war bis zu Beginn unserer Arbeiten über die Synthese von ausreichend löslichen Hemiporphyrinen oder daraus abgeleiteten Polymeren nichts bekannt, so daß wir zunächst verschiedene Synthesewege zu peripher substituierten Nickelhemiporphyrinen ausgearbeitet haben^[2].

Eine kürzlich erschienene Arbeit über lösliche Polymere des Typs $[(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{HpGeO}]_n$ ^[3] sowie Arbeiten über Metallotriazolohemiporphyrine^[4] veranlaßt uns, weitere Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung löslicher, peripher substituierter Nickelhemiporphyrine vorzustellen, welche aufgrund ihrer strukturellen Verwandtschaft zu substituierten Nickelphthalocyaninen z.B. auch zur Ausbildung mesogener Phasen fähig sein sollten. Ähnliche Systeme wurden von uns kürzlich zum Aufbau von Leiter-Oligomeren und Polymeren eingesetzt^[5]. Hemiporphyrine mit anelliertem Isoindolenin-Fragment, wie z.B. die hier erstmals beschriebenen (Heminaphthoporphyrizinato)nickel-Komplexe [HnpNi] **15–19** oder der substituierte (Hemianthracenoporphyrizinato)nickel-Komplex [HapNi] **20**, stellen Ausschnitte aus einem hypothetischen, acenartigen Bandpolymer auf Hemiporphyrin-Basis dar und sind somit als Modellverbindungen von Interesse.

Bei der Ausarbeitung einer möglichst allgemein verwertbaren Synthese von di-, tetra- und hexasubstituierten, löslichen Nickelhemiporphyrinen sowie anellierten Nickelhemiporphyrinen haben wir uns auf solche Seitenketten beschränkt, die sich schon bei löslichen Metallphthalocyaninen bewährt haben^[1].

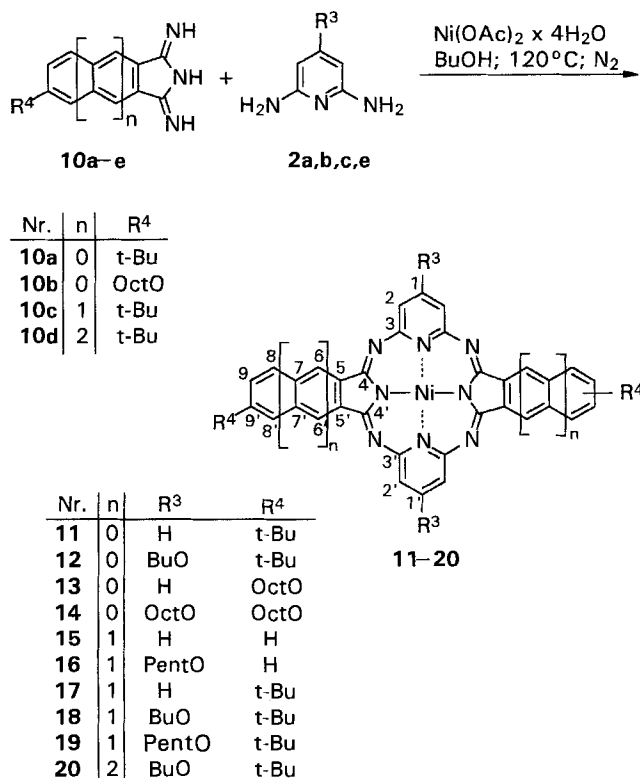
Zur Darstellung der Nickelhemiporphyrine **3–9** und **11–14** sowie der anellierten Metallmakrocyclen **15–20** wurden zunächst äquimolare Mengen der entsprechenden Isoindolenine **1a–e** (Schema 1) bzw. **10a–d** (Schema 2) und der 2,6-Diaminopyridine **2a–e** in Butanol stufenweise von 80 auf 120°C erhitzt.

Schema 1. Synthese der Hemiporphyrizinato-Nickelkomplexe **3–9**



Dabei läßt sich in einer Ausbeute von max. 20% das **3**, **4**, **17** und **19** entsprechende metallfreie disubstituierte Hemiporphyrin in reiner Form aus dem Reaktionsgemisch isolieren, während bei den tetra- und hexasubstituierten Verbindungen **5–9** sowie den anellierten Verbindungen **15**, **16**, **18** und **20** kein metallfreier Makrocyclen in reiner Form und befriedigender Ausbeute gewonnen werden kann. Bei substituierten Hemiporphyrinen erschwert ihre zunehmende Löslichkeit die Abtrennung des metallfreien Hemiporphyrins von acyclischen Kondensationsprodukten, die bereits als Zwischenstufen bei der Synthese des unsubstituierten HpH₂ nachgewiesen und ausführlich untersucht worden sind^[6].

Schema 2. Synthese der Hemiporphyrizinato-Nickelkomplexe 11–20



Es erweist sich daher als zweckmäßig, auf die Isolierung des metallfreien Hemiporphyrins zu verzichten und dem Reaktionsgemisch, bestehend aus den erwähnten Kondensationsprodukten und dem metallfreien Hemiporphyrin, Nickel(II)-acetat zuzusetzen und erneut stufenweise auf 120°C zu erhitzen. Dabei kann neben dem Einbau von Nickel in das bereits gebildete Hemiporphyrin auch der Ringschluß, z.T. unter Fragmentierung und Reorganisation der Kondensationsprodukte, erfolgen, so daß die Nickelhemiporphyrine in Ausbeuten bis zu 50% erhalten werden können.

Bei der Darstellung der Verbindungen 11–14 und 17–20 aus monosubstituierten Isoindoleninen (Schema 2) bilden sich Konstitutionsisomere mit C_{2v} - bzw. C_{2h} -Symmetrie (s. Abb. 1).

Aufgrund ihrer guten Löslichkeit in gängigen organischen Solvenzien wie z.B. Dichlormethan oder Chloroform können die Metallmakrocyclen chromatographisch in reiner Form isoliert werden.

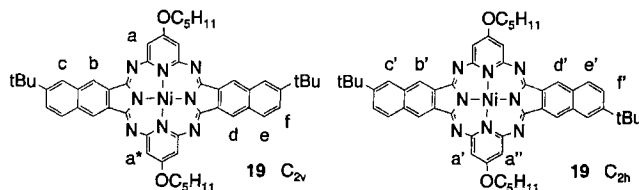
Bedingt durch ihre unzureichende Löslichkeit wurde bei unsubstituierten Metallhemiporphyrinen [HpM] die NMR-Spektroskopie bislang nur in wenigen Fällen verwendet^[2,3,7]. Auch das von uns erstmals dargestellte unsubstituierte (Heminaphthoporphyrinato)nickel 15 ist für die hochauflösende NMR-Spektroskopie nicht ausreichend löslich, so daß nur Festkörper-¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren aufgenommen werden konnten. Wir haben neben den im Experimentellen Teil aufgeführten IR- und MS-Messungen zunächst die ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen

und die in einer vorangehenden Arbeit^[2] begonnene Auswertung von ¹³C-NMR-Daten fortgeführt.

Die ¹H-NMR-Spektren der von uns dargestellten Nickelkomplexe zeigen zum Teil eine starke Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebungen, die auf Aggregationseffekte zurückzuführen ist, wie sie auch an vergleichbaren Nickelphthalocyaninen beobachtet wurden^[8]. Mit zunehmender Konzentration tritt so z.B. bei 3–7 für die Signale der Protonen 1-H, 2-H, 6-H und 7-H eine Hochfeldverschiebung von 0.2 ppm (5 mg/ml bzw. 30 mg/ml) auf. Ab einer Konzentration von ca. 50 mg/ml werden anstelle des Multipletts der AA'BB'-Spinsysteme der Protonen 6-H und 7-H bei den Komplexen 3 und 4 nur noch zwei breite Singulets, deren Ursache in konzentrationsbedingten Linienverbreiterungen zu suchen ist, gefunden.

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der Signale der Nickelhemiporphyrine im ¹H-NMR-Spektrum mit den Werten der literaturbekannten bisaxial substituierten Germaniumhemiporphyrine ist nur bedingt möglich. Die chemischen Verschiebungen der Protonen von Isoindol- und Pyridinfragment im Bereich von $\delta = 6$ bis 7.6 lassen keinen Beitrag einer magnetischen Abschirmung der Protonen erkennen, der auf Ringströme zurückzuführen ist, wie sie beispielsweise bei Phthalocyanin beschrieben werden^[9]. Das Nickelhemiporphyrin sollte demnach auch nicht als heteroaromatisches Annulen betrachtet werden, sondern als Makrocyclus, der aus isolierten Diaminopyridin- und Isoindol-Einheiten aufgebaut ist.

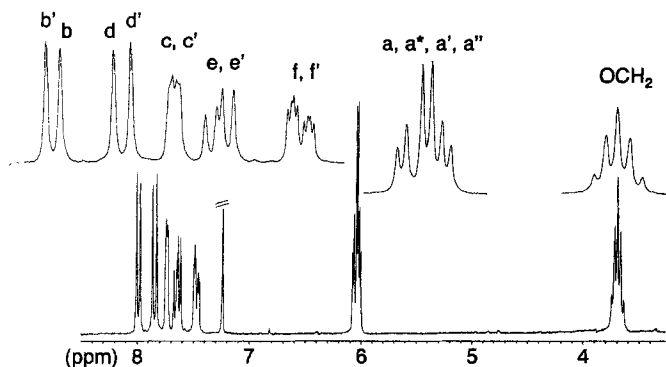
Wie erwähnt liegen die Hemiporphyrine 11–14 und 17–20 als Isomerengemische vor (Abb. 1). Bei den Isomeren mit C_{2v} -Symmetrie können zwei verschiedene Pyridinfragmente unterschieden werden, die zwei chemisch nicht äquivalente Protonen a und a* besitzen und daher zwei Singulets im ¹H-NMR-Spektrum erwarten lassen. Das Isomere mit C_{2h} -Symmetrie besitzt zwei äquivalente Pyridinfragmente, da sie sich durch Drehung um eine zweizählige Drehachse ineinander überführen lassen. Im einfachsten Fall wären im Gemisch für die Protonen der Pyridinfragmente vier Singulets (unter Vernachlässigung der meta-Kopplung) zu erwarten.

Abb. 1. C_{2v} und C_{2h} -Isomer von $(C_5H_{11}O)_2(C_4H_9)_2Hnp$ (19)

Die Signale für die diskutierten Pyridinfragmentprotonen a und a* sowie a' und a'' findet man z.B. für 19 als AB-Spinsystem bei $\delta = 6.04$ für a' und a'', in dessen Zentrum zwei Singulets für die Protonen a und a* liegen (Abb. 2). Die Aufspaltung der Signale der Protonen a' und a'' ist auf eine meta-Kopplung von $J = 3.1$ Hz zurückzuführen. Für die OCH₂-Protonen der Pentyloxy-Seitenkette findet man ein Multiplett bei $\delta = 3.70$. Die Resonanz für die tert-Butyl-

gruppen zeigt sich bei $\delta = 1.29$ in Form eines Singulets. Die Signale der Protonen des Naphthalin-Isoindolenin-Fragments treten erwartungsgemäß verdoppelt auf, die Zuordnungen wurden mit Hilfe von C/H-COSY sowie Long-range-C/H-COSY-Experimenten abgesichert. Ähnliches Verhalten zeigen auch die Verbindungen **11–14**, **17**, **18** und **20**.

Abb. 2. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})_2\text{-(C}_4\text{H}_9)_2\text{Hnp}$ (**19**)



Eine bislang vernachlässigte Methode zur Strukturaufklärung von Hemiporphyrzinen stellt die von den angeführten Konzentrationseffekten unabhängige ^{13}C -NMR-Spektroskopie dar. Die Signalzuordnung von C-1, -2, -5, -6 und -7 (Schema 1) wurde anhand von gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektren und der Aufnahme von Doppelresonanzexperimenten getroffen, die Zuordnung von C-3 und C-4 anhand der Analyse gekoppelter ^{13}C -NMR-Spektren von **6**. Dabei kann aufgrund der *meta*-Kopplung ($^3J_{\text{C-3/H}} = 8.6$ Hz) der Wert bei $\delta = 158$ C-3 zugeordnet werden, womit das Signal bei $\delta = 156.7$ C-4 entspricht. Die dabei beobachtete Long-range-Kopplung ($^3J_{\text{6-H/C-4}} = 2.9$ Hz) kann als Zuordnungskriterium für sämtliche dargestellte Nickelhemiporphyrzine herangezogen werden. Diese Zuordnung wurde durch Long-range-C/H-COSY-Spektren an substituierten Hemiporphyrzinen bestätigt^[10].

In einer weiteren Arbeit werden wir das hier vorgestellte Syntheseprinzip weiter auf Diels-Alder-fähige Nickelhemiporphyrzine anwenden^[11], über deren Umsetzung zu oligomeren und polymeren Bandstrukturen schon berichtet wurde^[5].

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. S. Fiedler für die Messung der Festkörper-NMR-Spektren und Herrn Dr. D. Waidelich für die Messung der Ionenspray-Massenspektren. D. R. dankt der *Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie* für ein Doktoranden-Stipendium. Diese Arbeit wurde vom *Bundesministerium für Forschung und Technologie* (03 M 4045-8) und der *BASF AG* Ludwigshafen gefördert.

Experimenteller Teil

Kommerziell erhältliches 2,6-Diaminopyridin (**2a**) wurde vor Gebrauch sublimiert. Alle weiteren Chemikalien wurden wie erhalten eingesetzt. Entsprechend bekannter Methoden wurden 5,6-Dibutoxy-1,3-dihydro-1,3-diiminoisoindol (**1a**)^[12], 1,3-Dihydro-1,3-diimino-5,6-bis(octyloxy)isoindol (**1b**)^[12], 5,6-Bis[(hexyloxy)me-

thyl]-1,3-dihydro-1,3-diiminoisoindol (**1c**)^[13], 2,6-Diamino-4-butoxypyridin (**2b**), 2,6-Diamino-4-(pentyloxy)pyridin (**2c**) und 2,6-Diamino-4-(hexyloxy)pyridin (**2d**)^[14], 2,6-Diamino-4-(octyloxy)pyridin (**2e**)^[15], 5-*tert*-Butyl-1,3-dihydro-1,3-diiminoisoindol (**10a**)^[8], 1,3-Dihydro-1,3-diimino-4-(octyloxy)isoindol (**10b**)^[8], 6-*tert*-Butyl-2,3-dihydro-1,3-diimino-1*H*-benz[*f*]isoindol^[16] (**10c**), 7-*tert*-Butyl-2,3-dihydro-1,3-diimino-1*H*-naphth[*f*]isoindol^[17] (**10d**) und 2,3-Dicyannaphthalin^[18] hergestellt.

NMR: Bruker WH 400 (^1H , 400.1 MHz, ^{13}C , 100.6 MHz); Bruker AC 250 (^1H , 250.1 MHz, ^{13}C , 62.5 MHz); Bruker ASX 300 (^{13}C , 75.0 MHz); – IR: Bruker IFS 48. – MS: Finnigan TSQ 70, Varian MAT 711, Sciex API III TAGA 6000E. – Elementaranalyse: Carlo Erba Elemental Analyser 1106.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Metallmakrocyclen 3–9 und 11–20: 1.0 mmol des 2,6-Diaminopyridins **2a–e** und 1.0 mmol des entsprechenden 1,3-Dihydro-1,3-diiminoisoindols **1a–e** bzw. **10a–d** werden in 10 ml wasserfreiem Butanol gelöst. Im schwachen N_2 -Strom wird stufenweise auf 120°C erhitzt und solange bei dieser Temp. gehalten, bis keine NH_3 -Entwicklung mehr zu beobachten ist. Die Reaktionstemp. wird auf 80°C gesenkt, 250 mg (1.0 mmol) $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ zugegeben und solange bei 80–120°C gerührt, bis die erneut einsetzende NH_3 -Entwicklung abgeklungen ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel: $\text{CHCl}_3/\text{Ethanol}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ethanol}$, Hexan/Essigester oder Aluminiumoxid, Hexan/Essigester). Ausbeute: 145 mg (42%) **3**, 180 mg (48%) **4**, 100 mg (22%) **5**, 185 mg (29%) **6**, 245 mg (51%) **7**, 87 mg (21%) **8**, 240 mg (27%) **9**, 43 mg (14%) **11**, 316 mg (42%) **12**, 240 mg (64%) **13**, 320 mg (63%) **14**, 120 mg (41%) **15**, 270 mg (35%) **16**, 71 mg (20%) **17**, 199 mg (47%) **18**, 238 mg (54%) **19**, 154 mg (33%) **20**.

[9,22-Bis(hexyloxy)hemiporphyrzinato]nickel(II), $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_2\text{-HpNi}$ (**3**): Schmp. 145°C, Zers. 393–395°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3096 \text{ cm}^{-1}$, 2951, 2934, 2851, 1647, 1587, 1545, 1468, 1427, 1417, 1370, 1321, 1217, 1198, 1107, 1051, 702. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.63$ (m, 4H, 6-H), 7.39 (m, 4H, 7-H), 6.21 (s, 4H, 2-H), 3.82 (t, 4H, OCH_2 , $J = 6.6$ Hz), 1.71 (m, 4H, CH_2), 1.34 (m, 12H, CH_2), 0.93 (t, 6H, CH_3 , $J = 6.5$ Hz). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 167.31$ (C-1), 159.03 (C-3), 156.85 (C-4), 137.46 (C-5), 129.82 (C-7), 120.87 (C-6), 106.90 (C-2), 68.28, 28.89, 25.43, 31.48, 22.50, 13.96. – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 696.3 (94) [M^+], 125 (100). – $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{NiO}_2$ (697.5): ber. C 65.44, H 5.49, N 16.06; gef. C 65.12, H 5.56, N 15.52.

[9,22-Bis(octyloxy)hemiporphyrzinato]nickel(II), $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{-HpNi}$ (**4**): Schmp. 140°C, Zers. 390–392°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3098 \text{ cm}^{-1}$, 3032, 2924, 2851, 1647, 1587, 1545, 1468, 1429, 1418, 1369, 1321, 1221, 1200, 1107, 1069, 1042, 845, 835, 702. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.40$ (m, 4H, 6-H), 7.16 (m, 4H, 1-H), 6.01 (s, 4H, 2-H), 3.79 (t, 4H, OCH_2 , $J = 6.6$ Hz), 1.62 (m, 4H, CH_2), 1.22 (m, 20H, CH_2), 0.82 (t, 6H, CH_3 , $J = 6.6$ Hz). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 167.59$ (C-1), 159.22 (C-3), 157.09 (C-4), 137.54 (C-5), 130.14 (C-7), 120.99 (C-6), 106.82 (C-2), 68.40, 31.80, 29.29, 29.22, 28.84, 25.82, 22.65, 14.09. – MS (EI, 70 eV), m/z : 753.0 [M^+]. – $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{NiO}_2$ (753.6): ber. C 66.94, H 6.15, N 14.87; gef. C 67.26, H 6.52, N 14.90.

(2,3,9,15,16,22-Hexabutoxyhemiporphyrzinato)nickel(II), $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_6\text{HpNi}$ (**5**): Schmp. 125–127°C, Zers. 385–386°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2959 \text{ cm}^{-1}$, 2941, 2872, 1641, 1585, 1545, 1497, 1472, 1433, 1362, 1290, 1215, 1094, 1055. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.92$ (s, 4H, 6-H), 6.03 (s, 4H, 2-H), 3.93 (t, 8H, OCH_2 , $J = 6.6$ Hz), 3.79 (t, 4H, OCH_2 , $J = 6.6$ Hz), 1.78 (m, 8H, CH_2), 1.63 (m, 4H, CH_2), 1.48 (m, 8H, CH_2), 1.35 (m, 4H, CH_2), 0.94 (m, 18H, CH_3). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 167.45$ (C-1), 159.32 (C-3), 157.37 (C-

4), 151.46 (C-7), 130.71 (C-5), 106.12 (C-2), 104.75 (C-6), 68.75, 67.97, 31.23, 30.82, 19.22, 18.97, 13.88, 13.72. – MS (FD), m/z : 928.0 $[M^+]$. – $C_{50}H_{62}N_8NiO_6$ (929.8): ber. C 64.59, H 6.72, N 12.05; gef. C 65.10, H 7.07, N 12.11.

[2,3,9,15,16,22-Hexakis(octyloxy)hemiporphyrizinato]nickel(II), $(C_8H_{17}O)_6HpNi$ (6): Schmp. 100°C, Zers. 383–385°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2922\text{ cm}^{-1}$, 2851, 1647, 1589, 1547, 1497, 1466, 1360, 1290, 1221, 1094, 1067, 862, 845, 833, 710. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.98$ (s, 4H, 6-H), 6.10 (s, 4H, 2-H), 3.95 (t, 8H, OCH_2 , $J = 6.6$ Hz), 3.84 (t, 4H, OCH_2 , $J = 6.6$ Hz), 1.81 (m, 8H, CH_2), 1.66 (m, 4H, CH_2), 1.40–1.22 (m, 60H, CH_2), 0.87 (t, 18H, CH_3 , $J = 6.6$ Hz). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 167.64$ (C-1), 159.48 (C-3), 157.47 (C-4), 151.64 (C-7), 130.80 (C-5), 106.16 (C-2), 104.83 (C-6), 69.18, 68.38, 31.38, 29.43, 29.28, 29.22, 28.84, 26.04, 25.81, 22.65, 14.06. – MS (FD), m/z : 1264.8 $[M^+]$. – $C_{74}H_{110}N_8NiO_6$ (1266.4): ber. C 70.18, H 8.75, N 8.85; gef. C 71.20, H 10.21, N 8.98.

{2,3,15,16-Tetrakis[hexyloxy)methyl]hemiporphyrizinato}nickel(II), $(C_6H_{13}OCH_2)_4HpNi$ (7): IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2957\text{ cm}^{-1}$, 2930, 2929, 1668, 1624, 1582, 1539, 1435, 1358, 1204, 1165, 1101, 893, 734, 717. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.48$ (s, 4H, 6-H), 7.05 (t, 2H, 1-H, $J = 7.6$ Hz), 6.30 (d, 4H, 2-H, $J = 7.6$ Hz), 4.43 (s, 8H, $Ar-CH_2O$), 3.40 (t, 8H, OCH_2 , $J = 6.62$ Hz), 1.59 (m, 8H, CH_2), 1.40–1.24 (m, 24H, CH_2), 0.86 (t, 12H, CH_3 , $J = 6.7$ Hz). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 158.45$ (C-3), 156.67 (C-4), 139.69 (C-7), 138.94 (C-1), 136.79 (C-5), 121.08 (C-6), 120.91 (C-2), 70.85, 70.27, 31.66, 29.70, 25.89, 22.57, 13.99. – MS (FD), m/z : 952.9 $[M^+]$. – $C_{54}H_{70}N_8NiO_4$ (953.9): ber. C 67.99, H 7.40, N 11.75; gef. C 68.01, H 8.37, N 11.70.

[1,4,14,17-Tetrakis(pentyloxy)hemiporphyrizinato]nickel(II), $(C_5H_{11}O)_4HpNi$ (8): IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2956\text{ cm}^{-1}$, 2931, 2860, 1663, 1625, 1580, 1536, 1442, 1409, 1286, 1258, 1204, 1138, 809. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.32$ (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, 1-H), 6.85 (s, 4H, 7-H), 6.46 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H, 2-H), 3.99 (t, $J = 6.5$ Hz, 8H, OCH_2), 1.32 (m, 16H, CH_2), 1.76 (m, 8H, CH_2), 0.84 (t, $J = 7.0$ Hz, 12H, CH_3). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 158.7$ (C-5), 156.3 (C-4), 149.3 (C-2), 139.0 (C-7), 125.7 (C-3), 120.1 (C-6), 118.4 (C-1). – MS (Ionenspray), m/z (%): 841.2 (100) $[M^+]$, 421.3 (79) $[M^{2+}]$. – $C_{46}H_{54}N_8NiO_4$ (841.6): ber. C 65.60, H 6.50, N 13.36; gef. C 66.35, H 6.66, N 12.22.

1,4,14,17-[Tetrakis(hexyloxy)hemiporphyrizinato]nickel(II), $(C_6H_{13}O)_4HpNi$ (9): IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2953\text{ cm}^{-1}$, 2930, 2858, 1661, 1622, 1580, 1535, 1502, 1468, 1441, 1410, 1379, 1285, 1256, 1202, 1138, 808, 729. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.32$ (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, 1-H), 6.47 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H, 2-H), 3.98 (m, 8H, CH_2), 1.75 (m, 8H, CH_2), 1.42 (m, 8H, CH_2), 1.26 (m, 16H, CH_2), 0.82 (t, $J = 6.7$ Hz, 12H, CH_3). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 158.6$ (C-3), 156.4 (C-4), 149.2 (C-6), 139.0 (C-1), 125.8 (C-5), 120.3 (C-6), 118.3 (C-7). – MS (FD), m/z (%): 897 (100) $[M^+]$. – $C_{50}H_{62}N_8NiO_4$ (897.8): ber. C 66.89, H 6.96, N 12.48; gef. C 67.75, H 7.12, N 12.60.

(2,15/2,16-Di-tert-butylhemiporphyrizinato)nickel(II), $(C_4H_9)_2HpNi$ (11): Schmp. 305–307°C, Zers. 425–430°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2939\text{ cm}^{-1}$, 2903, 2866, 1672, 1616, 1578, 1541, 1489, 1425, 1367, 1319, 1273, 1204, 1140, 802, 723. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.65$ (t, 1H, 6'-H, $^4J_{7-H,6'-H} = 1.6$ Hz), 7.53 (d, 2H, 6-H, $^3J_{7-H,6-H} = 8.0$ Hz), 7.42 (dd, 2H, 1-H, $^3J_{7-H,6-H} = 8.0$ Hz, $^4J_{7-H,6'-H} = 1.6$ Hz), 7.27 (m, 2H, 1-H), 6.47 (m, 4H, 2-H), 1.33 (s, 18H, CH_3). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 158.70$, 158.64 (C-3,3'), 157.51, 157.41, 157.13, 157.05 (C-4,4'), 154.73 (C-7'), 139.23 (C-1), 137.69 (C-5'), 135.09 (C-5), 128.12 (C-7), 120.99 (C-6), 120.55, 120.51 (C-2), 118.03 (C-6'), 35.36, 31.37. – MS (FD), m/z : 608.1 $[M^+]$. – $C_{34}H_{30}N_8Ni$ (609.4): ber. C 67.02, H 4.96, N 18.39; gef. C 67.73, H 5.44, N 16.18.

(9,22-Dibutoxy-2,15/2,16-di-tert-butylhemiporphyrizinato)-nickel(II), $(C_4H_9)_2(C_4H_9O)_2HpNi$ (12): IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2959\text{ cm}^{-1}$, 2872, 1634, 1582, 1533, 1431, 1367, 1198, 1132, 1042, 837, 739. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.72/7.71$ (m, 2H, 6'-H), 7.58/7.57 (d/d, 2H, 6-H), 7.46/7.45 (dd/dd, 2H, 1-H), 6.24 (m, 4H, 2-H), 3.98 (m, 4H, OCH_2), 1.60 (m, 4H, CH_2), 1.33 (m, 4H, CH_2), 1.25 (s, 18H, CH_3), 0.87 (t, 6H, CH_3). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 167.52$ (C-1), 159.23, 159.19, 159.15, 159.08 (C-3,3'), 157.47, 157.37, 157.10, 157.02 (C-4,4'), 154.13 (C-7'), 137.69, 137.64 (C-5'), 135.10, 135.05 (C-5), 127.67 (C-7), 120.84 (C-6), 117.86 (C-6'), 106.71 (C-2), 68.04, 35.26, 31.39, 30.84, 19.01, 13.78. – MS (FD), m/z : 751.9 $[M^+]$. – $C_{42}H_{46}N_8NiO_2$ (753.6): ber. C 66.94, H 6.15, N 14.87; gef. C 66.59, H 5.89, N 14.58.

[2,15/2,16-Bis(octyloxy)hemiporphyrizinato]nickel(II), $(C_8H_{17}O)_2HpNi$ (13): IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2924\text{ cm}^{-1}$, 2854, 1672, 1628, 1580, 1541, 1489, 1472, 1431, 1369, 1329, 1281, 1231, 1144, 1123, 1078, 800, 731, 718. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.43$ (d, 2H, 6-H, $^3J_{7-H,6-H} = 8.3$ Hz), 7.26 (t, 2H, 1-H, $^3J_{1-H,2'-H} = 7.6$ Hz), 7.02 (d, 2H, 6'-H, $^4J_{7-H,6'-H} = 2.2$ Hz), 6.82 (dd, 2H, 7-H, $^3J_{7-H,6-H} = 8.3$ Hz, $^4J_{7-H,6'-H} = 2.3$ Hz), 6.45 (m, 4H, 2-H + 2'-H), 3.93 (t, 4H, OCH_2), 1.76 (m, 4H, CH_2), 1.28 (m, 20H, CH_2), 0.87 (t, 6H, CH_3 , $J = 6.7$ Hz). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 161.27$ (C-7'), 158.52, 158.41, 158.23, 158.13 (C-3), 156.58, 156.50, 156.28, 156.20 (C-4,4'), 139.57, 139.51 (C-5'), 138.58 (C-1), 129.95, 129.89 (C-5), 122.17 (C-6), 121.17, 120.90, 120.64, 120.40 (C-2), 117.85 (C-7), 105.02 (C-6'), 68.18, 31.75, 29.36, 29.17, 25.96, 22.58, 14.01. – MS (FD), m/z : 753.0 $[M^+]$. – $C_{42}H_{46}N_8NiO_2$ (753.6): ber. C 66.94, H 6.15, N 14.87; gef. C 67.48, H 6.64, N 15.08.

[2,9,15,22/2,9,16,22-Tetrakis(octyloxy)hemiporphyrizinato]nickel(II), $(C_8H_{17}O)_4HpNi$ (14): IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2926\text{ cm}^{-1}$, 2854, 1636, 1585, 1533, 1489, 1472, 1433, 1366, 1333, 1277, 1196, 1117, 1049, 837. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.31$ (d, 2H, 6-H, $^3J_{7-H,6-H} = 8.4$ Hz), 6.89 (d, 2H, 6'-H, $^4J_{7-H,6'-H} = 1.9$ Hz), 6.69 (dd, 2H, 7-H, $^3J_{7-H,6-H} = 8.3$ Hz, $^4J_{7-H,6'-H} = 2.1$ Hz), 6.01 (s, 4H, 2-H + 2'-H), 3.83 (m, 8H, OCH_2), 1.69 (m, 8H, CH_2), 1.28 (m, 40H, CH_2), 0.88 (m, 12H, CH_3). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 167.46$ (C-1), 161.50 (C-7'), 159.40, 159.30, 159.15, 159.04 (C-3), 157.08, 157.02, 156.81, 156.74 (C-4,4'), 139.66, 139.60 (C-5'), 129.98, 129.92 (C-5), 122.25 (C-6), 118.06 (C-7), 106.68, 106.55, 106.39, 106.27 (C-2), 105.16 (C-6'), 68.34, 31.80, 29.42, 29.31, 29.25, 28.87, 26.04, 25.81, 22.64, 14.06. – MS (FD), m/z : 1008.6 $[M^+]$. – $C_{58}H_{78}N_8NiO_4$ (1010.0): ber. C 68.97, H 7.78, N 11.09; gef. C 70.38, H 8.16, N 11.13.

(Heminaphthoporphyrizinato)nickel(II), $HnpNi$ (15): IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2928\text{ cm}^{-1}$, 1670, 1657, 1641, 1624, 1582, 1539, 1514, 1458, 1431, 1418, 1339, 1271, 1223, 1198, 1146, 997, 891, 802, 760, 748, 727. – ^{13}C -CP/MAS-NMR (75.48 MHz): $\delta = 158.9$ (C-8), 155.4 (C-9), 138–116 (m). – MS (FAB), m/z : 597 $[M^+]$. – $C_{34}H_{18}N_8Ni$ (597.3): ber. C 68.37, H 3.04, N 18.76; gef. C 67.27, H 2.94, N 17.71.

[11,26-Bis(pentyloxy)heminaphthoporphyrizinato]nickel(II), $(C_5H_{11}O)_2HnpNi$ (16): IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2955\text{ cm}^{-1}$, 2930, 2870, 1678, 1643, 1632, 1583, 1533, 1454, 1433, 1410, 1366, 1337, 1219, 1175, 1134, 1041, 756. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.86$ (s, 4H, 6-H), 7.65 (m, 4H, 8-H), 7.31 (m, 4H, 9-H), 5.96 (s, 4H, 2-H), 3.61 (t, 4H, CH_2), 1.60 (m, 4H, CH_2), 1.30 (m, 8H, CH_2), 0.92 (t, 6H, CH_3). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 168.0$ (C-1), 159.5 (C-3), 157.4 (C-4), 134.6, 134.1 (C-5,7), 129.8, 127.2, 121.3 (C-6,8,9), 106.6 (C-2), 68.7 (OCH_2), 28.9 (CH_2), 28.3 (CH_2), 22.8 (CH_2), 14.4 (CH_3). – MS (FD), m/z (%): 2307 (3) $[(3M + 2H)^+]$, 1538 (13) $[(2M + H)^+]$, 768 (100) $[M^+]$. – $C_{44}H_{38}N_8NiO_2$: ber. 769.254945, gef. 769.25381.

(3,18/3,19-Di-tert-butylheminaphthoporphyrinato)nickel(II), (C₄H₉)₂HnpNi (**17**): IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2959 cm⁻¹, 2907, 2866, 1672, 1643, 1620, 1580, 1541, 1506, 1460, 1420, 1364, 1340, 1317, 1269, 1258, 1219, 1196, 1150, 997, 905, 806, 716. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.84 (m, 2H), 7.64 (s, 2H), 7.61 (s, 2H), 7.49 (m, 2H), 7.38 (m, 2H), 7.01 (m, 2H, 1-H), 6.26 (m, 4H, 2-H), 1.33 (s, 18H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 158.6 (C-3), 157.0 (C-4), 150.3 (C-9), 139.2 (C-1), 134.8, 134.2, 133.5, 132.9 (C-5,5',7,7'), 129.5 (C-8), 126.4 (C-9'), 124.9 (C-8), 121.6, 121.0, 120.7, 120.6 (C-2,2',9'), 35.3, 31.5 (CH₃). – MS (EI), *m/z* (%): 708 (8) [M⁺], 325 (5), 207 (5), 151 (8), 123 (10), 107 (17), 98 (22), 84 (30), 70 (35), 44 (100). – C₄₂H₃₄N₈Ni (709.5): ber. C 71.10, H 4.83, N 15.79; gef. C 71.49, H 4.75, N 15.98.

(11,26-Dibutoxy-3,18/3,19-di-tert-butylheminaphthoporphyrinato)nickel(II), (C₄H₉O)₂(C₄H₉)₂HnpNi (**18**): IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2959 cm⁻¹, 1872, 1676, 1643, 1582, 1531, 1462, 1433, 1412, 1366, 1340, 1219, 1172, 1151, 1038, 907, 837, 814, 741, 716, 654. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.87, 7.90, 7.99, 8.01 (4 s, 4H, 6,6'-H), 7.73–7.67 (m, 4H, 8-H), 7.47 (m, 2H, 9'-H), 6.05 (m, 4H, 2-H), 3.72 (m, 4H, OCH₂), 1.38 (m, 4H, CH₂), 1.34 (s, 24H, CH₃), 1.18 (m, 4H, CH₂), 0.86 (m, 6H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 167.2 (C-1), 158.9, 159.0 (C-3), 156.9, 157.0 (C-4), 149.6 (C-9), 134.4, 134.0, 133.3, 132.5 (C-5,5',7,7'), 129.0 (C-8'), 125.7 (C-9'), 124.5 (C-8), 120.4, 120.9 (C-6,6'), 106.1, 106.3 (C-2,2'), 67.9 (OCH₂), 34.9, 31.2 (CH₃), 30.8 (CH₂), 18.9 (CH₂), 13.8 (CH₃). – MS (FD), *m/z* (%): 1705.8 (45) [2 M⁺], 852.8 (100) [M⁺]. – C₅₀H₅₀N₈NiO₂ (853.7): ber. C 70.34, H 5.90, N 13.13; gef. C 70.29, H 5.76, N 13.08.

[3,18/3,19-Di-tert-butyl-11,26-bis(pentyloxy)heminaphthoporphyrinato]nickel(II), (C₅H₁₁O)₂(C₄H₉)₂HnpNi (**19**): IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2955 cm⁻¹, 2870, 1676, 1643, 1582, 1531, 1458, 1433, 1410, 1387, 1366, 1340, 1251, 1219, 1172, 1150, 1042, 991, 906, 835, 814, 739, 716, 652. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.00 (s, 1H, 6a-H), 7.98 (s, 1H, 6-H), 7.83 (s, 1H, 6'-H), 7.83 (s, 1H, 6a'-H), 7.73 (m, 2H, 8-H), 7.61–7.67 (2 d, 2H, 8'-H), 7.47 (m, 2H, 9'-H), 6.08, 6.06, 6.02, 6.00 (AB-System, 4H, 2-H), 3.68 (m, 4H, CH₂), 1.59 (m, 4H, CH₂), 1.38 (s, 18H, CH₃), 1.28 (m, 8H, CH₂), 0.88 (m, 6H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 167.9, 167.8 (C-1,1'), 159.6, 159.4 (C-3,3'), 157.4 (C-4), 150.1 (C-9), 134.9 (C-7), 134.4 (C-5), 133.7 (C-5'), 132.9 (C-7'), 129.4 (C-8'), 126.2 (C-9'), 124.9 (C-8), 121.3 (C-6), 120.8 (C-6'), 106.6, 106.5 (C-2,2'), 68.7 (OCH₂), 35.3, 31.5 (CH₃), 28.9 (CH₂), 28.3 (CH₂), 22.8 (CH₂), 14.4 (CH₃). – MS (FD), *m/z* (%): 2646 (5) [(3 M + 5H)⁺], 1762 (19) [(2 M + H)⁺], 880 (100) [M⁺]. – C₅₂H₅₄N₈NiO₂ (881.7): ber. C 70.83, H 6.17, N 12.71; gef. C 71.29, H 6.70, N 13.05.

(13,30-Dibutoxy-4,21/4,22-di-tert-butylhemianthracenoporphyrinato)nickel(II), (C₄H₉O)₂(C₄H₉)₂HapNi (**20**): IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2957 cm⁻¹, 2870, 1672, 1651, 1630, 1580, 1529, 1479, 1448, 1433, 1414, 1342, 1273, 1211, 1188, 1173, 1094, 1040, 912, 840, 739, 727, 714, 640, 635. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.28, 8.29 (2 s, 2H), 8.10, 8.12 (2 s, 2H), 7.96, 7.98, 8.05, 8.07 (4 s, 4H), 7.77 (s, 2H), 7.66 (m, 2H), 7.44 (m, 2H), 5.78 (m, 4H), 3.16 (m, 4H, OCH₂), 1.43 (s, 18H, CH₃), 1.24 (m, 4H, CH₂), 1.14 (m, 4H, CH₂), 0.76 (m, 6H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 166.9, 158.5, 156.4, 148.1, 130.6, 131.2, 131.8, 132.0, 132.2, 132.5, 121.1, 122.2, 135.2, 127.6, 127.9, 105.7, 67.7, 34.9, 31.0, 30.7, 19.7, 13.8. – MS (FD), *m/z* (%): 952.9 (100) [M⁺]. – C₅₈H₅₄N₈NiO₂ (953.8): ber. C 73.03, H 5.71, N 11.75; gef. C 73.03, H 6.35, N 11.78.

- [1] H. Schultz, H. Lehmann, M. Rein, M. Hanack, *Structure and Bonding* **74**, Springer, Heidelberg, **1991**, S. 41–146.
- [2] M. Hanack, K. Habertho, M. Rack, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1201–1204.
- [3] A. Ferencz, R. Ries, G. Wegner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1251–1254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1184–1187.
- [4] [4a] F. Fernández-Lázaro, A. Sastre, T. Torres, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1525–1526. – [4b] F. Fernández-Lázaro, S. Rodríguez-Morgade, T. Torres, *Synth. Met.* **1994**, *62*, 281–285.
- [5] M. Rack, M. Hanack, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1712–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1646–1648.
- [6] [6a] J. A. Elvidge, N. R. Barot in *The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups* (Ed.: S. Patai), Part 2, John Wiley & Sons, New York, **1977**. – [6b] H.-W. Rothkopf, Dissertation, FU Berlin, **1976**. – [6c] L. I. Spiessens, M. J. O. Anteunis, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, *97*, 431–451.
- [7] [7a] L. E. Sutton, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1869–1872. – [7b] J. N. Esposito, L. E. Sutton, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1116–1120.
- [8] M. Sommerauer, Arbeiten zur Dissertation, Universität Tübingen.
- [9] U. Keppeler, W. Kobel, H. U. Siehl, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2095–2104.
- [10] D. Ruff, Arbeiten zur Dissertation, Universität Tübingen.
- [11] M. Hanack, M. Rack, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- [12] T. Sauer, G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *162b*, 97–118.
- [13] H. Schultz, Dissertation, Universität Tübingen, **1990**.
- [14] D. G. Markees, V. C. Dewey, G. W. Kidder, *Arch. Biochem. Biophys.* **1960**, *86*, 179–184.
- [15] R. E. Tedeschi, J. Weinstock, US Patent 3.329.569, **1967** [*Chem. Abstr.* **1968**, *68*; P68890 z].
- [16] R. Polley, Arbeiten zur Dissertation, Universität Tübingen.
- [17] M. Hanack, R. Dieing, U. Röhrig, *Chem. Lett.* **1993**, 399.
- [18] E. I. Kovshev, V. A. Puchnova, E. A. Luk'yanets, *Zh. Org. Khim.* **1971**, *7*, 369–371.

[383/94]